

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-34714

(43) 公開日 平成8年(1996)2月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 6 1 K 7/13

審査請求 有 請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-8518

(22) 出願日 平成7年(1995)1月23日

(31) 優先権主張番号 9 4 0 0 7 0 1

(32) 優先日 1994年1月24日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 391023932

ロレアル

L O R E A L

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(72) 発明者 マリーーバスカル・オウドゥゼ

フランス・92600・アスニエール・アレ・

ルイ・ジュヴェ・1

(72) 発明者 ジャン・コトレ

フランス・78480・ヴェルニューイ・エス

ノセーヌ・アレ・デ・ムニエ・15

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 一級、二級または三級アミン基を含むパラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミンお

(57) 【要約】 よびパラアミノフェノールまたはメタアミノフェノールからなるケラチン質繊維の酸化染色

【目的】 ケラチン質繊維、特に毛髪などヒトのケラチン質繊維を広範囲な色調に酸化染色するための酸化染料組成物を提供する。

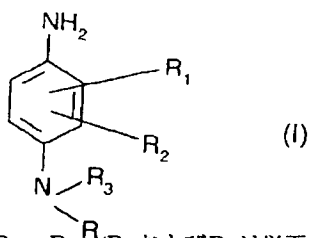
【構成】 一級、二級または三級アミン官能基を含むパラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミンおよびパラアミノフェノールまたはメタアミノフェノールからなる酸化染料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 染色に好適な媒体中、

(a) 下記式 (I) のパラフェニレンジアミン類から選ばれた少なくとも第1の酸化染料先駆体

【化1】



(式中、基 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は以下の条件に適合する：

— $R_3$ および $R_4$ が、独立に、— $(CH_2)_n-OH$ において $n$ が2、3または4に等しい基を表すとき、 $R_1$ および $R_2$ がいずれも水素原子を表すか、

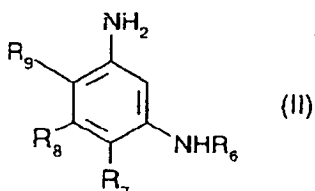
—または $R_4$ が、— $(CH_2)_n-OR_5$ において $R_5$ がメチルまたはエチル基であり $n$ が2または3に等しい基を表すか、またはモノ—またはジヒドロキシプロピル基を表すかのいずれかであるとき、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ が水素原子を表すか、

—または $R_1$ および $R_2$ が、独立に、メチルまたはエチル基を表しかつベンゼン環の2、3；2、5；または2、6位に配位するとき、 $R_3$ および $R_4$ が水素原子を表すか、

—または $R_1$ がイソプロピル基を表すとき、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ が水素原子を表すかのいずれかである。) および/またはこれら式 (I) の化合物の酸との少なくとも1種の付加塩；

(b) 下記式 (II) の、メタフェニレンジアミン型の少なくとも第1のカプリング剤：

【化2】

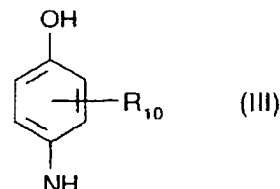


(式中、 $R_6$ は水素原子、アルキル基またはモノ—またはポリヒドロキシアルキル基を表し、 $R_7$ は水素原子、アルキル基またはモノヒドロキシアルコキシ基を表し、 $R_8$ は水素原子またはアルキル基を表し、 $R_9$ はアルコキシ基、アミノアルコキシ基、モノ—またはポリヒドロキシアルコキシ基または2、4—ジアミノフェノキシアルコキシ基を表し、上記のアルキルまたはアルコキシ基が1から4までの炭素原子を含み、上記のモノ—またはポリヒドロキシアルキル基およびモノ—またはポリヒドロキシアルコキシ基が2から3までの炭素原子を含むアルキルまたはアルコキシ基でかつ1から3までのヒドロキ

シル基からなるものを表し、 $R_7$ または $R_8$ の少なくとも一方は水素原子を表すと理解されるべきものである。) および/または式 (I) のこれら化合物の酸との少なくとも1種の付加塩；

(c) 下記式 (III) の、パラアミノフェノール型の、少なくとも第2の酸化染料先駆体：

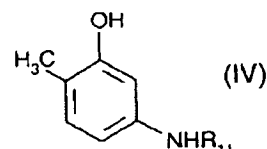
【化3】



(式中、 $R_{10}$ はアルキル、モノヒドロキシアルキルまたはモノアルコキシアルキル基を表し、上記のアルキルおよびアルコキシ基が1から4までの炭素原子を含むものである。) および/または式 (III) のこれら化合物の酸との少なくとも1種の付加塩；であるか

—または下記式 (IV) の、メタアミノフェノール型の、少なくとも第2のカプリング剤：

【化4】



(式中、 $R_{11}$ は水素原子、1または2炭素原子を含むアルキル基または2から3までの炭素原子を含むヒドロキシアルキル基を表す。) および/または式 (IV) のこれら化合物の酸との少なくとも1種の付加塩；のいずれか、からなり、

ただし、

(i) 式 (I)、(II) および (IV) の化合物を同時に含むものであって、式中の $R_1$ および $R_2$ がベンゼン環上の2、6位にあるメチル基を表し、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ が水素原子を表し、 $R_9$ がアミノエチルオキシ基を表し、かつ $R_{11}$ が $\beta$ -ヒドロキシエチル基を表す組成物、および(ii) 式 (I)、(II) および (IV) の化合物を同時に含むものであって、式中の $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ および $R_{11}$ が水素を表し、 $R_4$ がメトキシエチル基を表し、かつ $R_9$ が $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシ基を表す組成物を除外してなることを特徴とする毛髪などのケラチン質繊維のための酸化染料組成物。

【請求項2】 式 (I) のパラフェニレンジアミンが下記の化合物：2，6—ジメチル—パラフェニレンジアミン；2，6—ジエチル—パラフェニレンジアミン；2，3—ジメチル—パラフェニレンジアミン；2，5—ジメチル—パラフェニレンジアミン；2—イソプロピル—パラフェニレンジアミン；N—( $\beta$ -メ

トキシエチル) -パラ-フェニレンジアミン; N, N-ジ(β-ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、およびこれらの酸との付加塩から選ばれたものであることを特徴とする請求項1に記載の染料組成物。

【請求項3】 用いられるメタ-フェニレンジアミンが、式(I I)においてR<sub>6</sub>が水素原子、アルキル基またはヒドロキシアルキル基を表し、R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>が水素原子を表し、R<sub>9</sub>がアルコキシ基、アミノアルコキシ基、ヒドロキシアルコキシ基またはポリヒドロキシアルコキシ基を表し、全てのこれら化合物のアルキルおよびアルコキシ基が1から4までの炭素原子を含むものであり、ただし例外としてポリヒドロキシアルコキシ基においてはアルコキシ基が2から3までの炭素原子からかつ1から3までのヒドロキシル基からなる化合物から選ばれたものであることを特徴とする請求項1または2に記載の染料組成物。

【請求項4】 式(I I)のメタ-フェニレンジアミンが、1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)-2, 4-ジアミノベンゼンおよび1-メトキシ-2-アミノ-4-(β-ヒドロキシエチルアミノ)ベンゼンおよびそれらの酸との付加塩から選ばれたものであることを特徴とする請求項1、2または3に記載の染料組成物。

【請求項5】 式(I I I)のパラ-アミノフェノールとして、アルキル基がメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチルまたはtert-ブチル基を表しかつヒドロキシアルキルおよびモノアルコキシアルキル基が-CH<sub>2</sub>OH; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH; -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>OH; -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>3</sub>または二者択一的に-CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>を表すものを用いることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の染料組成物。

【請求項6】 式(I I I)のパラ-アミノフェノールが3-メチル-4-アミノフェノール、3-エチル-4-アミノフェノール、3-ヒドロキシメチル-4-アミノフェノール、2-メチル-4-アミノフェノール、2-ヒドロキシメチル-4-アミノフェノール、3-メトキシメチル-4-アミノフェノール、2-メトキシメチル-4-アミノフェノール、およびそれらの酸との付加塩から選ばれたものであることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の染料組成物。

【請求項7】 式(I V)のメタ-アミノフェノールとして、アルキル基がメチルまたはエチル基を表し、かつヒドロキシアルキル基が-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OHまたは-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OHを表すものを用いることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の染料組成物。

【請求項8】 式(I V)のメタ-アミノフェノールが2-メチル-5-アミノフェノール、2-メチル-5-N-メチルアミノフェノール、2-メチル-5-N-エチルアミノフェノール、2-メチル-5-N-(β-ヒ

ドロキシエチルアミノ)フェノール、2-メチル-5-N-(γ-ヒドロキシプロピルアミノ)フェノール、およびそれらの酸との付加塩からなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載の染料組成物。

【請求項9】 酸との付加塩が塩酸塩、硫酸塩、シュウ化水素酸塩および酒石酸塩から選ばれたものであることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載の染料組成物。

【請求項10】 式(I)の第1酸化染料先駆体が組成物の総重量に対して約0.01および10%の間の重量割合で存在し、式(I I)の第1カブリング剤がその中に約0.001および3%の間の重量割合で存在し、式(I I I)の第2酸化染料先駆体がその中に約0.01および5%の間に存在しまたは式(I V)の第2カブリング剤がその中に約0.005および5%の間に存在することを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の染料組成物。

【請求項11】 即時使用可能な形態にあって、追加的に酸化剤を含みかつ3および11の間のpHを有することを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の染料組成物。

【請求項12】 毛髪などのケラチン質繊維を染色するに際して、請求項1ないし11のいずれか1項に記載の染料組成物(A)をその繊維に施し、次いで使用時ににおいてのみこの組成物(A)に加えられるかまたは同時にまたは順次的に施される別途の組成物(B)中に存在する酸化剤を用いてアルカリ性、中性または酸性媒体中で色を発現させることを特徴とする染色方法。

【請求項13】 毛髪などのケラチン質繊維を染色するためのいくつかの分室を含む器具またはキットであって、それが少なくとも2分室を含み、その1分室が請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物(A)を含み、他の一方が染色に好適な媒体中の酸化剤からなる組成物(B)を含んでなるものであることを特徴とする染色具またはキット。

【請求項14】 請求項1ないし11のいずれか1項に記載の染料組成物または請求項13に記載のいくつかの分室を含む染色具またはキットを使用して毛髪などのケラチン質繊維を染色することを特徴とする染料組成物または染色具もしくはキットの使用法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はケラチン質繊維、特にヒトのケラチン質繊維の酸化染色のための組成物に関するものであり、この組成物は、以下本明細書に化学式を記載するように、一級、二級または三級アミン官能基を含む少なくとも1種のパラ-フェニレンジアミン、少なくとも1種のメタ-フェニレンジアミン、およびこれに加えてパラ-アミノフェノールまたはメタ-アミノフェノール

ールのいずれかの組合せからなるものである。本発明はまたこれら組成物の使用に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】一般に「酸化塩基」として知られる酸化染料先駆体、特にオルソーまたはパラフェニレンジアミン類、オルソーまたはパラアミノフェノール類、およびこれも発色変調剤 (coloration modifier) として知られ、更に詳しくはメタフェニレンジアミン類、メタアミノフェノール類およびメタジフェノール類であり、酸化塩基の縮合の生成物によって得られる「基調」発色の変調と艶の増強を可能にするカプリング剤 (修正剤) を含む染料組成物でケラチン質繊維、そして特にヒトの毛髪を染める方法は知られている。

【0003】毛髪の酸化染色の分野において、酸化染料先駆体とカプリング剤とは、それらが合体されたとき青色から青紫色までまたは赤紫色までの範囲の発色を起こすことができるように、また、光、洗浄、荒天、汗、および髪が曝されるであろうさまざまな処理に十分な抵抗性を有するように盛んに探求されている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】これまで、これらの「基調」発色は、特にパラフェニレンジアミンを基とする染料によって得られていた。しかし、パラフェニレンジアミンの使用は現在、毒物学的理由から議論されている。

【0005】本発明者は、一級、二級または三級アミン官能基を含むパラフェニレンジアミンをメタフェニレンジアミンと、更に追加的に以下に構造を示すパラアミノフェノールまたはメタアミノフェノールのいずれかと組み合わせることによって、新規な非一毒性で抵抗性の、しかも青色から青紫色までまたは赤紫色までの範囲の濃い色を発色する染料が得られることを見出した。この発見が本発明の基礎を成している。

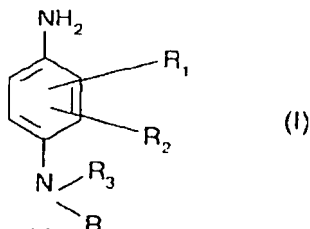
#### 【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明の目的は、ケラチン質繊維、特に毛髪などヒトのケラチン質繊維のための酸化染料組成物を提供することにある、この酸化染料組成物は、染色に好適な媒体中、

(a) 下記式 (I) のパラフェニレンジアミン類から選ばれた少なくとも第1の酸化染料先駆体：

#### 【0007】

##### 【化5】



【0008】(式中、基  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  および  $\text{R}_4$  は以下

の条件に適合するものである：

—  $\text{R}_3$  および  $\text{R}_4$  が、独立に、—  $(\text{CH}_2)_n - \text{OH}$  において  $n$  が 2、3 または 4 に等しい基を表すとき、 $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  が水素原子を表すか、

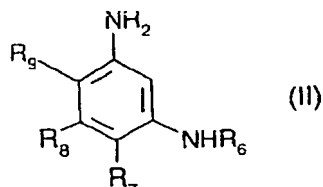
— または  $\text{R}_4$  が —  $(\text{CH}_2)_n - \text{OR}_5$  において  $\text{R}_5$  がメチルまたはエチル基であり  $n$  が 2 または 3 に等しい基を表すか、またはモノーまたはジヒドロキシプロピル基を表すとき、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  が水素原子であるか、— または  $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  が、独立に、メチルまたはエチル基を表しかつベンゼン環の 2、3；2，5；または 2，6 位に配位するとき、 $\text{R}_3$  および  $\text{R}_4$  が水素原子を表すか、

— または  $\text{R}_1$  がイソプロピル基を表すとき、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  および  $\text{R}_4$  が水素原子を表すかのいずれかである。) および/または式 (I) のこれら化合物の酸との少なくとも 1 種の付加塩；

(b) 下記式 (II) の、メタフェニレンジアミン型の少なくとも第1のカプリング剤：

#### 【0009】

##### 【化6】

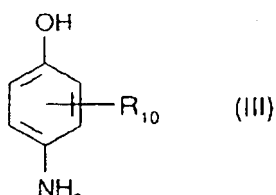


【0010】(式中、 $\text{R}_6$  は水素原子、アルキル基またはモノーまたはポリヒドロキシアリル基を表し、 $\text{R}_7$  は水素原子、アルキル基またはモノヒドロキシアリル基を表し、 $\text{R}_8$  は水素原子またはアルキル基を表し、 $\text{R}_9$  はアルコキシ基、アミノアルコキシ基、モノーまたはポリヒドロキシアリル基または 2，4-ジアミノフェノキシアリル基を表し、上記のアルキルまたはアルコキシ基は 1 ないし 4 炭素原子を含むものであり、上記のモノーまたはポリヒドロキシアリル基およびモノーまたはポリヒドロキシアリル基は 2 ないし 3 炭素原子を含むアルキルまたはアルコキシ基でかつ 1 ないし 3 ヒドロキシ基からなるものを表し、 $\text{R}_7$  または  $\text{R}_8$  の少なくとも一方は水素原子を表すと理解されるべきである。) および/または式 (II) のこれら化合物の酸との少なくとも 1 種の付加塩；

(c) 下記式 (III) の、パラアミノフェノール型の、少なくとも第2の酸化染料先駆体：

#### 【0011】

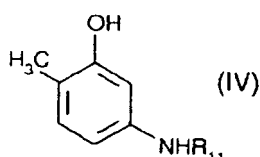
##### 【化7】



【0012】(式中、 $R_{10}$ はアルキル、モノヒドロキシアルキルまたはモノアルコキシアルキル基を表し、上記のアルキルおよびアルコキシ基は1ないし4炭素原子を含むものである。)および/または式(III)のこれらの化合物の酸との少なくとも1種の付加塩；であるか—または下記式(IV)の、メターアミノフェノール型の、少なくとも第2のカプリング剤：

【0013】

【化8】



【0014】(式中、 $R_{11}$ は水素原子、1または2炭素原子を含むアルキル基または2ないし3炭素原子を含むヒドロキシアルキル基を表す。)および/または式(IV)のこれらの化合物の酸との少なくとも1種の付加塩のいずれか、からなるものである。

【0015】しかしながら、以下のものは本発明の範囲から除外される：

(i) 式(I)、(II)および(IV)の化合物を同時に含むものであって、式中の $R_1$ および $R_2$ がベンゼン環上の2, 6位にあるメチル基を表し、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ が水素原子を表し、 $R_9$ がアミノエチルオキシ基を表し、かつ $R_{11}$ が $\beta$ -ヒドロキシエチル基を表す組成物、および(ii) 式(I)、(II)および(IV)の化合物を同時に含むものであって、式中の $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ および $R_{11}$ が水素を表し、 $R_4$ がメトキシエチル基を表し、かつ $R_9$ が $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシ基を表す組成物。

【0016】上記により得られた新規な染料は、青色から青紫色または赤紫色に至るまでの範囲で濃厚な発色の達成を可能とし、これらの染料は非毒性でありかつ特に光、洗浄、荒天、汗、および毛髪が曝されるであろうさまざまな処理に対して抵抗性である。これらは、特筆すべきことに、シャンプーに対してきわめて抵抗性である。

【0017】本発明の他の目的は、上記のようにケラチン質繊維を染めるために用いられる種々の薬剤および酸化剤を含む、即時使用可能な組成物を提供することにある。

【0018】本発明はまた、ケラチン質繊維、そして特に毛髪などヒトのケラチン質繊維を染める方法であつ

て、染色に好適な媒体中、上に定義した酸化染料先駆体とカプリング剤とを含む少なくとも1種の組成物(A)を上記の繊維に施し、使用時にのみ組成物(A)に加えられるかまたは同時にまたは順次的に施される別途の組成物(B)中に存在する酸化剤を用いてアルカリ性、中性または酸性pHにおいて発色させる染色方法を提供する。

【0019】本発明はまた、複数の分室を含み、その第1の分室が少なくとも上に定義した酸化染料先駆体およびカプリング剤を含み、その第2の分室が酸化剤を含んでなる染色器具または「キット」に関する。

【0020】本発明の他の特徴、観点、意図および利益は以下の記載および引き続き実施例において更に明確にされるであろう。

【0021】本発明に従って用いられる塩は、好ましくは塩酸塩、硫酸塩、シュウ化水素酸塩および酒石酸塩から選ばれる。

【0022】本発明に従えば、第1の酸化染料先駆体として、以下の化合物：2, 6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン；2, 6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン；2, 3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン；2, 5-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン；2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン；N-( $\beta$ -メトキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン；N,N-ジ( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン；およびそれらの塩から選ばれた式(I)のパラ-フェニレンジアミンを用いることが好ましい。

【0023】メターフェニレンジアミン型のカプリング剤を規定する式(II)においては、 $R_6$ が水素原子、アルキル基またはヒドロキシアルキル基を表し、 $R_7$ と $R_8$ とが水素原子を表し、 $R_9$ がアルコキシ基、アミノアルコキシ基、ヒドロキシアルコキシ基またはポリヒドロキシアルコキシ基を表し、上記の全ての化合物においてアルキルおよびアルコキシ基は1ないし4炭素原子を含み、ただし例外としてポリヒドロキシアルコキシ基においてはアルコキシ基が2ないし3炭素原子からかつ1ないし3ヒドロキシ基からなるものである化合物が好ましい。

【0024】上記化合物の中では以下のものが特記される：すなわち1-( $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシ)-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メトキシ-2-アミノ-4-( $\beta$ -ヒドロキシエチルアミノ)ベンゼン、1-( $\beta$ -アミノエチルオキシ)-2, 4-ジアミノベンゼン、1-( $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシ)-2-アミノ-4-(メチルアミノ)ベンゼン、およびそれらの塩である。

【0025】式(II)の他の有用な化合物は、1-エチル-2-メトキシ-3, 5-ジアミノベンゼン、1-メチル-2-メトキシ-3, 5-ジアミノベンゼン、1, 3-ビス(2, 4-ジアミノフェノキシ)プロパ

ン、1, 3-ビス (2, 4-ジアミノフェノキシ) メタン、1, 2-ビス (2, 4-ジアミノフェノキシ) エタン、1, 3-ジアミノ-4, 6-ビス (β-ヒドロキシエチルオキシ) ベンゼン、1-エトキシ-2, 4-ジアミノ-5-メチルベンゼン、1-メチル-2, 4-ジアミノ-5- (β-ヒドロキシエチルオキシ) ベンゼン、およびそれらの塩から選ぶことができる。

【0026】更に好適には、本発明に従って以下の化合物に対応する式 (I I) のメターフェニレンジアミン類、すなわち：1- (β-ヒドロキシエチルオキシ) -2, 4-ジアミノベンゼン；1-メトキシ-2-アミノ-4- (β-ヒドロキシエチルアミノ) ベンゼン、およびそれらの塩を用いることが好ましい。

【0027】パラ-アミノフェノール型の酸化染料先駆体を規定する式 (I I I) において、アルキル基は好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチルおよびtert-ブチル基を表し、またヒドロキシアリールおよびモノアルコキシアリール基は好ましくは下記の基、すなわち： $-\text{CH}_2\text{OH}$ ； $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ； $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ； $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ または二者択一的に $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ を表す。

【0028】更に好適には、本発明に従って以下の化合物に対応する式 (I I I) のパラ-アミノフェノール類、すなわち：3-メチル-4-アミノフェノール、3-エチル-4-アミノフェノール、3-ヒドロキシメチル-4-アミノフェノール、2-メチル-4-アミノフェノール、2-ヒドロキシメチル-4-アミノフェノール、3-メトキシメチル-4-アミノフェノール、2-メトキシメチル-4-アミノフェノール、およびそれらの塩を用いることが好ましい。

【0029】メター-アミノフェノール型のカプリング剤を規定する式 (I V) において、アルキル基は好ましくはメチルまたはエチル基を表し、またヒドロキシアリール基は好ましくは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ または $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ を表す。

【0030】更に好適には、本発明に従って以下の化合物に対応する式 (I V) のメター-アミノフェノール類、すなわち：2-メチル-5-アミノフェノール、2-メチル-5-N-メチルアミノフェノール、2-メチル-

5-N-エチルアミノフェノール、2-メチル-5-N- (β-ヒドロキシエチルアミノ) フェノール、2-メチル-5-N- (γ-ヒドロキシプロピルアミノ) フェノール、およびそれらの塩を用いることが好ましい。

【0031】本発明の範囲内で特に好ましい酸化染料組成物は、染色に好適な媒体中、それぞれが上記の式 (I)、(I I)、(I I I) および (I V) に規定した少なくとも：

—第1の酸化染料先駆体としての1化合物 (a)、  
—第1のカプリング剤としての1化合物 (b)、  
—第2の酸化染料先駆体としてかまたは第2のカプリング剤としてかのいずれかの1化合物 (c)、  
を含むものであり、これらの化合物 (a)、(b) および (c) は以下の化合物から選ばれる。すなわち：

(a) 1 : 2, 6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、

(a) 2 : 2, 6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、

(a) 3 : 2, 3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、

(a) 4 : 2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、

(a) 5 : N, N-ジ (β-ヒドロキシエチル) -パラ-フェニレンジアミン、

(a) 6 : N- (β-メトキシエチル) -パラ-フェニレンジアミン、

(b) 1 : 1- (β-ヒドロキシエチルオキシ) -2, 4-ジアミノベンゼン、

(b) 2 : 1-メトキシ-2-アミノ-4- (β-ヒドロキシエチルアミノ) ベンゼン、

(c) 1 : 2-メチル-5-N- (β-ヒドロキシエチルアミノ) フェノール、

(c) 2 : 2-メチル-5-アミノフェノール、

(c) 3 : 3-メチル-4-アミノフェノール、およびそれらの塩である。

【0032】本発明に従う好ましい上記組成物は下表の組合せに相当するものである。

【0033】

【表1】

(a)1+(b)1+(c)1; (a)1+(b)1+(c)2; (a)1+(b)1+(c)3;  
 (a)2+(b)1+(c)1; (a)2+(b)1+(c)2;  
 (a)2+(b)1+(c)3; (a)3+(b)1+(c)1; (a)3+(b)1+(c)2;  
 (a)3+(b)1+(c)3; (a)4+(b)1+(c)1;  
 (a)4+(b)1+(c)2; (a)4+(b)1+(c)3; (a)5+(b)1+(c)1;  
 (a)5+(b)1+(c)2; (a)5+(b)1+(c)3;  
 (a)6+(b)1+(c)1; (a)6+(b)1+(c)3; (a)1+(b)2+(c)1;  
 (a)1+(b)2+(c)2; (a)1+(b)2+(c)3;  
 (a)2+(b)2+(c)1; (a)2+(b)2+(c)2; (a)2+(b)2+(c)3;  
 (a)3+(b)2+(c)1; (a)3+(b)2+(c)2;  
 (a)3+(b)2+(c)3; (a)4+(b)2+(c)1; (a)4+(b)2+(c)2;  
 (a)4+(b)2+(c)3; (a)5+(b)2+(c)1;  
 (a)5+(b)2+(c)2; (a)5+(b)2+(c)3; (a)6+(b)2+(c)1;

【0034】本発明に従う酸化染料組成物において、

一式(I)の第1酸化染料先駆体またはその塩の量は、組成物の総重量に対して約0.01重量%ないし10重量%、さらに好ましくは0.05重量%ないし5重量%の範囲内であってよく;

一式(II)の第1カプリング剤またはそれらの塩の量は、組成物の総重量に対して約0.001重量%ないし3重量%、さらに好ましくは0.005重量%ないし2重量%の範囲内であってよく;

一式(III)の第2酸化染料先駆体またはその塩の量は、組成物の総重量に対して約0.01重量%ないし5重量%、さらに好ましくは0.05重量%ないし3重量%の範囲内であってよく;

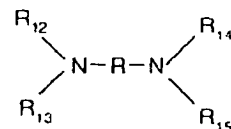
そして式(IV)の第2カプリング剤またはそれらの塩の量は、組成物の総重量に対して約0.005重量%ないし5重量%、さらに好ましくは0.01重量%ないし3重量%の範囲内であってよい。

【0035】酸化剤は好ましくは過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属シュウ化物および過ホウ酸塩および過硫酸塩などの過酸化塩から選ばれる。過酸化水素の使用が特に好ましい。

【0036】上記のような染料の組合せを含む組成物(A)は、3ないし11の間のpHを持ち得るが、このpHは、通常ケラチン質繊維の染色に用いられるような塩基性化剤、例えばアンモニア水溶液、アルカリ金属炭酸塩、アルカノールアミン類、例えばモノー、ジーおよびトリエタノールアミンおよびそれらの誘導体、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム、または次式において、

【0037】

【化9】



【0038】Rが任意的にヒドロキシル基またはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基で置換されたプロピレン残基であり; R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>およびR<sub>15</sub>が、同時にまたはそれぞれ独立に、水素原子、C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル基またはC<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>ヒドロキシアルキル基である化合物などを用いるか、または標準的な酸性化剤例えば無機または有機酸、例えば塩酸、酒石酸、クエン酸およびリン酸を用いるか、いずれかによって調整することができる。

【0039】上に定義した酸化剤を含む組成物(B)のpHは、組成物(A)と混合した後に、ヒトのケラチン質繊維に施される組成物のpHが好ましくは3ないし11の範囲になるようにされる。これは、当業界で公知の、そして特に上記したような酸性化剤、または場合によっては塩基性化剤を用い、所望の値に調整される。

【0040】酸化組成物(B)は、好ましくは過酸化水素の溶液からなる。

【0041】本発明の染色方法の好ましい具体例によれば、上記染料組成物(A)が、使用時に、発色を起こすに十分な量の酸化溶液と混合される。得られた混合物は次に、ヒトのケラチン質繊維に施され、5ないし40分間、好ましくは15ないし30分間放置され、その後その繊維が濯がれ、シャンプーで洗われ、再び濯がれて乾燥される。

【0042】上記の染料に加えて染料組成物は、他の直接染料および/またはカプリング剤を、特に色調を調整したりまたは艶を補強するために含んでいてもよい。

【0043】これらの好ましい具体例において、染料組成物は更に当業界公知のアニオン系、カチオン系、非イ

オン系および両性系界面活性剤、またはその混合物を、その組成物の全重量に対して約0.5ないし55重量%、特に好ましくは2ないし50重量%の範囲の割合で含んでいる。

【0044】それらはまた、有機溶剤を含んでもよい。これらの中で、例としては $C_1-C_4$ 低級アルコール類例えばエタノールおよびイソプロパノール、グリセロール、グリコール類またはグリコールエーテル類例えば2-ブトキシエタノール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテルおよびモノメチルエーテル、および芳香族アルコール類例えばベンジルアルコールまたはフェノキシエタノール、それらの同族系製品および混合物を挙げることができる。

【0045】これらの溶剤は、組成物の全重量に対して約1ないし40重量%の範囲、特に5ないし30重量%の範囲内の割合で存在することが好ましい。

【0046】また、例えばアルギン酸ナトリウム、アラビアゴム、任意的に架橋したアクリル酸ポリマー類、セルロース誘導体、キサンタンガムなどのバイオポリサッカライド類から選ばれた糊料、またはベントナイトなどの無機糊料を加えることも可能であり、これらの糊料は、組成物の全重量に対して約0.1ないし5重量%の範囲、特に0.2ないし3重量%の範囲内の割合で存在することが好ましい。

【0047】酸化防止剤も導入することができる。これらは特に、亜硫酸ナトリウム、チオグリコール酸、チオ乳酸、亜硫酸水素ナトリウム、デヒドロアスコルビン酸、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノンおよびホモゲンチジン酸から選ばれるものであって、組成物の全重量に対して約0.05ないし1.5重量%の範囲の割合で存在する。

【0048】この染料組成物はまた、他の化粧品として許容できる助剤、例えばその例としては浸透剤、イオン封止剤、香料、緩衝剤、分散剤、トリートメント剤、調整剤、フィルム形成剤、保存料およびオパーク化剤を含んでもよい。

【0049】毛髪に施されるこの組成物は種々な形態、例えば液体、クリームまたはジェルまたはケラチン質繊維、特にヒトの毛髪を染めるのに好適な他の任意の形態で提供することができる。これは噴射剤の存在下にエアロゾル缶中に加圧充填し、泡を形成するようにしてもよ

い。

#### 【0050】

【実施例】以下に本発明を説明するための実施例を示す。これに先立って、本発明に従う酸化染料の効能を評価するために用いた耐汗性、耐光性、耐シャンプー性、耐荒天性または耐パーマネントウェービング性に関する試験方法について述べる。

【0051】耐汗性：下記組成の合成汗溶液を用いた：NaCl (10 g)、リン酸水素カリウム (1 g)、ヒスチジン (0.25 g)、pH=3.2を与える量の乳酸および蒸留水で100 gとする。染めた毛髪のふさを、観察ガラスで覆った結晶皿に入れた上記の汗溶液に浸漬し、37℃で20ないし50時間放置する。次いでこのふさを濯ぎ、乾燥する。

【0052】耐光性 (キセノテスト)：染めた毛髪を支持体 (カードボードまたはプラスチック) に取り付ける。これらの支持体をキセノンランプの周囲を回転する試料ホルダーに配列し、25ないし75% RH (相対湿度) の範囲内の湿分含量かつ25℃の温度で、20ないし80時間の範囲で照射する。

【0053】耐シャンプー性 (アヒバーテクソマット機械)：染めた毛髪のふさをバスケットに入れ、これを標準シャンプーの溶液中に浸漬する。このバスケットに、種々な周期で回転運動と共に上下動を与えることで手で擦る操作を再現し、これによって泡の生成をもたらす。3分間の試験の後、ふさを取り出し次いで濯ぎ、乾燥する。染めたふさに引続き数回のシャンプー試験を施してもよい。

【0054】耐荒天性 (複合試験)：染めたふさを60%の相対湿度で、強い光 (キセノテスト40 h) に曝露し、同時に、12時間毎に20分間続けて、これに水を噴射する。

【0055】耐パーマネントウェービング性：染めたふさを、強さが1ないし3の範囲のドゥルシアビタル (Dulcia Vital) パーマネントウェーブ還元液 (ロレアル社製) に10ないし20分間の持続期間浸漬し；ふさを濯ぎ；次いでこれらを固定 (酸化) 液に5分間漬ける。水で濯いだ後、標準シャンプーで洗い、水で濯ぎ、それらを乾燥する。

【0056】実施例1ないし10：本発明に従う10種類の染料組成物を以下のようにして調製した。

— 染料 (表 I および I I 参照)	x	g
— 2 モルのグリセロールを含むポリグリセロール化されたオレイルアルコール	4.	0 g
— 4 モルのグリセロールを含むポリグリセロール化されたオレイルアルコール (活性物質 (AM) 78%)	5.	7 g 活性物質
— オレイン酸	3.	0 g
— 2 モルのエチレンオキシドを含むオレイルアミン、株式会社アクソによりエソミーン (Ethomeen) 012 の商品名で販売	7.	0 g
— 55% の活性物質を含むジエチルアミノプロピル ラウリルアミノサクシナメ		



ート ナトリウム塩	3. 0 g 活性物質
ーオレイルアルコール	5. 0 g
ーオレイン酸ジエタノールアミド	12. 0 g
ープロピレン グリコール	3. 5 g
ーエチル アルコール	7. 0 g
ージプロピレン グリコール	0. 5 g
ープロピレン グリコール モノメチル エーテル	9. 0 g
ー35%の活性物質を含む水溶液中のメタ亜硫酸水素ナトリウム	0. 46 g 活性物質
ーアンモニウム アセテート	0. 8 g
ー酸化防止剤、イオン封鎖剤	適量
ー香料、保存料	適量
ー20%のNH <sub>3</sub> を含むアンモニア水	10. 0 g
ー脱イオン水	全体として100 g となる量

【0057】使用時に、これら組成物のそれぞれをpH 3の、20容量過酸化水素（6重量%）と重量対重量で混合した。こうしてpH 9. 8の混合物を得た。

【0058】次にこの混合物を、90%の白髪を含む灰色毛髪に30分間施した。この毛髪は自然の、またはパーマメントウェーブを掛けたもののいずれかである。濯ぎ、シャンプーで洗い、濯ぎそして乾燥した後、次にこの毛髪を青色から青紫色まで、または赤紫色までの範囲

の色調に染められている。これらの色調をミノルタCM 2002色差計上でマンセル数値（ASTM標準規格D 1535-68）に対応させ、その数値を以下の表I Iに示す。

【0059】これら全ての色調は、特にシャンプーに対して良好な耐性を示した。

【0060】

【表2】

（表1）

実施例 染料（g）	1	2	3	4	5
N-(β-メトキシエチル)-N'-ラーフェニルジ'アミン・2HCl	0.8	0.6			
2,3-ジ'メチル-N'-ラーフェニルジ'アミン・2HCl				0.9	
2,6-ジ'メチル-N'-ラーフェニルジ'アミン・2HCl					0.7
N,N'-ジ'-(β-ヒト'ロキシエチル)-N'-ラーフェニルジ'アミン・H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ・H <sub>2</sub> O			0.6		
1-メトキシ-2-アミノ-4-(β-ヒト'ロキシエチル-アミノ)ベンゼン・2HCl	0.5			0.6	0.5
1-(β-ヒト'ロキシエチルオキシ)-2,4-ジ'アミノ-ベンゼン・2HCl		0.6			
1,3-ビス(2,4-ジ'アミノフェニル)エタン・4HCl			0.3		
2-メチル-5-N-(β-ヒト'ロキシエチルアミノ)フェニル-N	0.3			0.4	0.5
2-ヒト'ロキシメチル-4-アミノフェニル-N			0.35		
3-メチル-4-アミノフェニル-N		0.5			

【0061】

【表3】

(表 11)

実施例 染料 (g)	6	7	8	9	10
2-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニレンジアミン・2HCl	0.6				
1-メトキシ-2-アミノ-4-N-(β-ヒドロキシエチル-7ミノ)フェニル・2HCl				0.1	0.1
1-(β-ヒドロキシエチル)-2,4-ジアミノ-5-メチルフェニル・2HCl	0.05	0.4	0.5		
5-アミノ-2-メチルフェニル	0.45	0.4		0.6	
2-メチル-5-N-(5-β-ヒドロキシエチル7ミノ)-フェニル					0.5
N-(β-メトキシエチル)-4-ヒドロキシフェニレンジアミン・2HCl				0.6	
2,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニレンジアミン・2HCl		0.7	0.5		0.45
3-メチル-4-アミノフェニル			0.4		

【0062】

【表4】

(表 111)

実施例	ミノルタ CM 2002 マンセル色調	
	自然毛髪	パーマネントウェーブ毛髪
1	5.5PB2.6/2.4	7.2PB2.0/1.9
2	1.7P 2.6/0.9	0.6P 2.3/1.0
3	1.0PB3.3/1.0	4.6PB2.3/1.1
4	6.1PB2.8/1.5	7.0PB2.4/1.7
5	7.3PB2.4/1.8	8 PB2.0/1.3
6	1.7RP3.2/1.6	9.7P 2.4/1.8
7	8.0PB2.6/1.6	8.4PB2.0/1.3
8	2.4P 2.6/1.2	2.1P 2.0/1.0
9	2.3P 2.8/1.9	9.9PB2.2/2.2
10	7.5P 3.3/0.9	3.9P 2.7/1.3

フロントページの続き

- (54) 【発明の名称】 一級、二級または三級アミン基を含むパラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミンおよびパラアミノフェノールまたはメタアミノフェノールからなるケラチン質繊維の酸化染色のための組成物、およびこの組成物を用いる染色方法